

芳香聚酰胺的侧链取代及溶解性能研究

郁有祝, 郭玉华, 王芳, 牛永生, 邱明艳, 石蔚云, 魏亚辉

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘要:以 4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯甲烷两种芳二胺分别与对苯二甲酰氯反应得到聚酰胺 PA1 和 PA2,为提高其溶解性,通过 1-溴丁烷分别对 PA1 和 PA2 进行了 5 个不同摩尔配比的结构性实验,得到了不同丁基取代比例的 *n*-Bu-PA1 和 *n*-Bu-PA2,并对其进行了红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱和 X 射线衍射等结构和热稳定性分析. PA1, *n*-Bu-PA1, PA2 和 *n*-Bu-PA2 热稳定性较好. 当摩尔配比 PA1 : 1-溴丁烷 = 1 : 1, PA2 : 1-溴丁烷 = 1 : 2 反应得到的改性聚酰胺在 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中均具有良好的溶解性.

关键词:芳二胺;聚酰胺;溶解性;改性;1-溴丁烷

中图分类号:TQ316.4

文献标志码:A

芳香族聚酰胺是一类重要的高性能特种高分子材料,它具有高强度、高模量的力学特性,耐热等级高,电性能优异,耐腐蚀性和阻燃性优异,在航空航天、电子信息、能源及民用工业等许多高新技术领域有着广泛的用途,是高分子材料研究领域的热点之一^[1-4]. 芳香族聚酰胺分子骨架具有芳香结构和酰胺键,使其分子链呈刚性棒状结构,分子之间有很强的氢键作用^[5]. 芳香族聚酰胺很难溶于常用的分析测试溶剂,除了能溶于浓硫酸外,几乎不溶于其他的有机溶剂,限制了它们的生产和应用^[6,7]. 由芳香族聚酰胺的结构可知,在聚酰胺主链上引入带有醚键、亚甲基或大的侧链基团,可以降低聚酰胺大分子链的排列规整性,提高芳香族聚酰胺在有机溶剂中的溶解性^[5,8-10]. 本文合成了主链含有醚键和亚甲基的芳香聚酰胺,然后在主链上引入正丁基作为侧链改性,合成方法如图 1 所示. 改性后的聚酰胺通过红外光谱、核磁共振氢谱、紫外可见吸收光谱进行了结构表征,并对其溶解性、热稳定性等性能进行了研究.

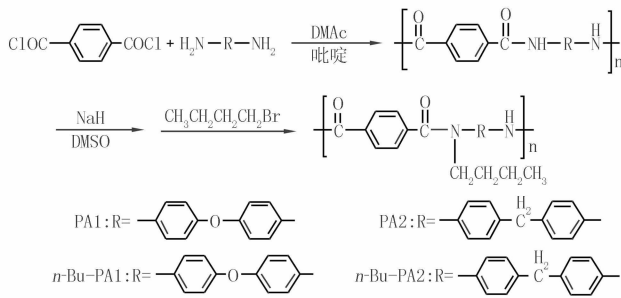


图1 *n*-Bu-PA1和*n*-Bu-PA2的合成路线

1 实验部分

1.1 材料与试剂

对苯二甲酰氯、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲烷、氢氧化钠、吡啶、丙酮、DMSO, 氢化钠、DMAc, DMF, 石油醚、正庚烷、无水氯化钙、无水乙醇、甲醇、氯化钠等均均为市售分析纯.

收稿日期:2017-02-22;修回日期:2017-06-01.

基金项目:国家自然科学基金(21302003);河南省高等学校重点科研项目(16A150001);安阳工学院院科研基金项目(YJJ2015008).

作者简介(通信作者):郁有祝(1978-),男,山东临沂人,安阳工学院副教授,主要从事高分子化学和有机化学研究, E-mail:119yyz@163.com.

1.2 芳香聚酰胺的合成

在装有搅拌器,冰水浴以及氮气出入口的三颈瓶中,加入 3.0 mmol 的芳二胺后,边搅拌边依次加入 3 mmol 的对苯二甲酰氯和适量吡啶,6.0 mmol 无水氯化锂,15 mL DMAc,搅拌使之全部溶解,在氮气保护下于 $-5\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应,15 min 后反应体系黏度明显增大.反应 2 h 后,加入 500 mL 蒸馏水,析出大量沉淀,经抽滤水洗后,所得固体在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h,然后用丙酮抽提 24 h, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h 后得到改性用聚酰胺.按照上述方法,使用 4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯甲烷两种芳二胺分别制得白色粉末状的聚酰胺 PA1 和 PA2.

1.3 芳香聚酰胺的丁基侧链取代

(1)量取 DMSO 30 mL 加入到 100 mL 的圆底烧瓶中,在磁力搅拌下加入 0.3 g NaH,升温到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应产生大量氢气,待溶液不再有气泡产生,溶液反应至澄清后,调节温度至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,停止搅拌,静置 0.5 h,用滴管除去溶液表面包裹 NaH 的矿物质油层,然后加入 0.3 g 含醚键芳香聚酰胺,反应 3 h 后,按照比例加入一定量的 1-溴丁烷,继续反应 16~20 h.将反应后的溶液倒入 300~500 mL 去离子水中,加入少量氯化钠,静置后产生大量絮状沉淀,抽滤后所得固体分别用蒸馏水、无水乙醇和石油醚多次洗涤,所得固体 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h,得黄色固体产物 $n\text{-Bu-PA1}$.为探究聚酰胺与 1-溴丁烷不同摩尔比例反应改性产物的性能,按照上述实验方法设计了 5 组不同摩尔比例的改性实验,分别是 PA1:1-溴丁烷=1:0.5;1:0.8;1:0.85;1:0.9;1:1,由此得到的系列 $n\text{-Bu-PA1}$ 改性聚合物分别用 P_1, P_2, P_3, P_4 和 P_5 表示.

(2)使用上述方法,对含亚甲基芳香聚酰胺进行改性,设计了 5 组不同摩尔比例的改性实验,分别是 PA2:1-溴丁烷=1:0.8;1:1;1:1.2;1:1.5;1:2,由此得到的系列 $n\text{-Bu-PA2}$ 改性聚合物分别用 M_1, M_2, M_3, M_4 和 M_5 表示.

1.4 测试与表征

红外光谱测试:仪器型号为美国 Thermo 公司赛默飞世尔 Nicolet IS10;核磁共振氢谱测试:仪器型号为 Bruker-400 核磁共振谱仪,溶剂为氘代 DMSO;紫外可见光谱:扫描波长范围 200~800 nm,型号为北京普析 T6 新世纪;粉末衍射:采用 X 射线粉末衍射仪,型号为德国 Bruker D8ADVANCE;聚合物的热失重分析:采用热重/差热同步分析仪(TG/DTA),型号为日本岛津 DTG-60,测试条件: N_2 氛围,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;聚合物溶解性测试:将 0.03 g 的改性聚酰胺溶解在 2 mL 不同溶剂中,观察其在室温下的溶解情况.

2 结果与讨论

2.1 改性聚酰胺的溶解性

取少量 PA1,PA2、不同配比改性得到的 $n\text{-Bu-PA1}$ 和 $n\text{-Bu-PA2}$ 溶于有机溶剂,静置一个星期,观测其溶解性,其结果如表 1 所示.PA1 和 PA2 在有机溶剂中不溶解,而 P_3, P_4, P_5, M_3, M_4 和 M_5 在极性大的有机溶剂 DMAc,DMSO 和 DMF 中均有较好的溶解性,在极性较小的有机溶剂乙醇和丙酮中不溶.由表 1 还可以看出,随着取代比例的增大,改性聚合物的溶解性逐渐提高,这是因为改性前 PA1 和 PA2 的对称性和分子规整度都很好,分子自由体积小,聚合物分子链间的作用力强,溶解性差,当通过在分子结构引入丁基侧链,分子规整度降低,分子间的间隙增大,增加了分子内的自由体积,降低了聚合物分子链间的作用力,溶剂较大的有机溶剂分子容易进入聚合物内,从而提高了聚合物的溶解性能.

2.2 改性聚酰胺的红外光谱分析

图 2 是 PA1 和 PA1 与 1-溴丁烷在不同摩尔配比下改性得到的 $n\text{-Bu-PA1}$ 的红外光谱图,图 3 是 PA2 和 PA2 与 1-溴丁烷在不同摩尔配比下改性得到的 $n\text{-Bu-PA2}$ 的红外光谱图.图 2 中 2920 cm^{-1} 、 2851 cm^{-1} ,图 3 中 2921 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 处为聚酰胺改性引入的丁基侧链饱和 C-H 的伸缩振动吸收峰,图 2 和图 3 中还可以看出,与未改性的聚酰胺比较,1-溴丁烷可以成功引入聚酰胺中,且随着 1-溴丁烷摩尔比的不断增加,侧链丁基官能团的吸收峰也越明显.图 2 中 3293 cm^{-1} 和图 2 中 3315 cm^{-1} 处为没有完全改性的 N-H 伸缩振动吸收峰.图 2 中 1641 cm^{-1} 和图 3 中 1640 cm^{-1} 处为聚酰胺中 C=O 伸缩振动吸收峰.图 2 和图 3 表明,含醚键聚酰胺和含亚甲基聚酰胺均可以通过改性,引入侧链丁基.

表 1 PA1, *n*-Bu-PA1, PA2 和 *n*-Bu-PA2 的溶解性

	PA1	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	PA2	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
H ₂ SO ₄	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
DMAc	-	+	+	++	++	+++	-	+	+	++	++	+++
DMSO	-	+	+	++	++	+++	-	+	+	++	++	+++
DMF	-	-	+	++	++	+++	-	-	+	++	++	+++
乙醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注:+++易溶;++ 较溶;+ 微溶;- 难溶.

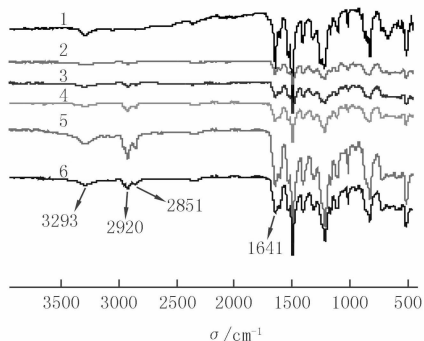


图2 PA1和*n*-Bu-PA1的红外光谱(1-6:PA1, P₁, P₂, P₃, P₄, P₅)

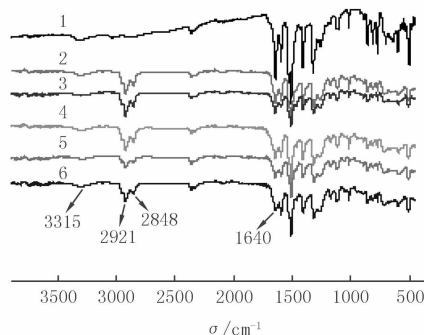


图3 PA2和*n*-Bu-PA2的红外光谱(1-6:PA2, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅)

2.3 改性聚酰胺的核磁共振氢谱分析

图 4 是 P₅ 的核磁共振氢谱图. 图 4 中 a 为未被取代部分的 NH(δ :10.45), b, i, j 和 k 为丁基上氢, 其中 b(δ :3.82) 为与 N 相连—CH₂ 的共振峰, c, d, e, f, g 和 h 为芳环上 H 共振峰. 通过对比 a 氢和苯环上氢的峰面积, 可以计算出聚酰胺链中丁基取代的比例, 由图 4 中 a 峰面积为 1, 芳环上 H 处峰面积为 9, 可计算出 PA1 与 1-溴丁烷摩尔比在 1 : 1 时候, *n*-Bu-PA1(P₅) 片段中酰胺上 NH 被丁基取代 33.3%. 同样方法对 P₃ 和 P₄ 核磁数据进行分析可知, 改性聚酰胺 P₃ 和 P₄ 中酰胺上 NH 被丁基取代比例分别为 19.5% 和 25.7%. 图 5 是 M₅ 的核磁共振氢谱图. 图 5 中 a 为未被取代部分的 NH(δ :10.38), b, i, j 和 k 为丁基上氢, 其中 b(δ :3.81) 为与 N 相连—CH₂ 的共振峰, l 为两个苯环间亚甲基上的氢, c, d, e, f, g 和 h 同样为芳环上 H 共振峰. 由图 5 中 a 峰面积为 1, 芳环上 H 处峰面积为 9.49, 可计算出 PA2 与 1-溴丁烷摩尔比在 1 : 2 时候, *n*-Bu-PA2(M₅) 中酰胺上 NH 丁基取代率为 56.1%. 同样方法对 M₃ 和 M₄ 核磁数据进行分析可知, 改性聚酰胺 M₃ 和 M₄ 中酰胺上 NH 被丁基取代比例分别为 20.3% 和 30.7%.

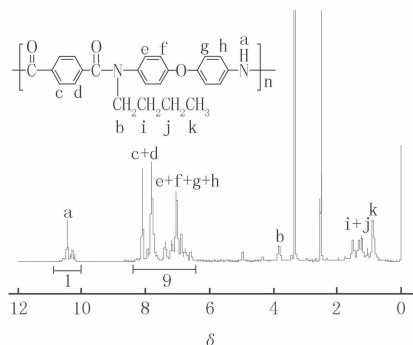


图4 P₅的核磁共振氢谱

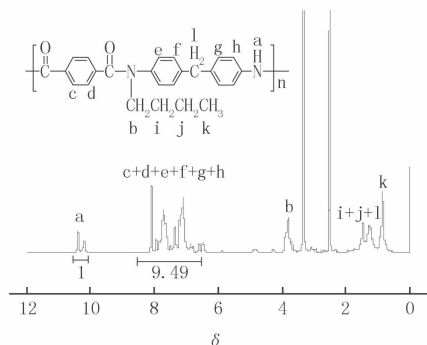


图5 M₅的核磁共振氢谱

2.4 改性聚酰胺的热性能分析

图 6 是 PA1 和 P₁—P₅ 的 TGA 曲线, 由图 6 可知, PA1 和 *n*-Bu-PA1 热稳定性较好. 在 230 ℃ 时, PA1 失重约 5%, 而 *n*-Bu-PA1 失重小于 10%, PA1 稳定性略好于 *n*-Bu-PA1, 且 1-溴丁烷参与改性比例越大,

改性聚酰胺失重也越明显. 当升温至 450 °C 时, PA1 失重约 9%, 而 PA1 和 1-溴丁烷以摩尔比 1:1 改性得到聚酰胺 P₅(图 6 中 6) 失重约 21%. 这可能是因为改性后的聚酰胺中丁基侧链在加热时稳定性差, 温度升高, 丁基侧链断键失重明显. 图 7 是 PA2 和 M₁—M₅ 的 TGA 曲线, 由图 7 可知, PA2 和 *n*-Bu-PA2 热稳定性较好. 在 223 °C 时, PA2 失重约 5%, 而 *n*-Bu-PA2 失重小于 15%, PA2 稳定性略好于 *n*-Bu-PA2, 且 1-溴丁烷参与改性比例越大, 改性聚酰胺失重也越明显. 当升温至 400 °C 时, PA2 失重约 10%, 而 PA2 和 1-溴丁烷以摩尔比 1:2 改性得到聚酰胺 M₅(图 7 中 6) 失重约 30%, 该比例改性得到的聚酰胺丁基取代率高, 丁基侧链在加热时稳定性差, 温度升高, 丁基侧链断键失重明显.

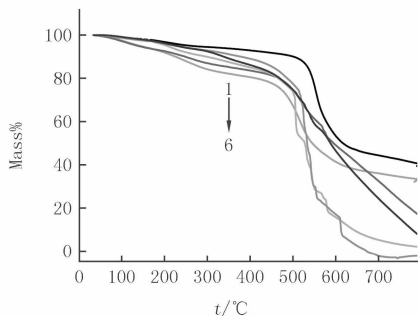


图6 PA1和*n*-Bu-PA1的热失重曲线(1-6:PA1, P₁, P₂, P₃, P₄, P₅)

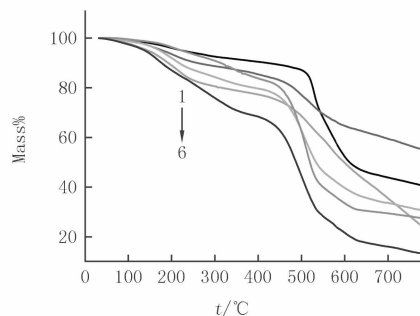


图7 PA2和*n*-Bu-PA2的热失重曲线(1-6:PA2, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅)

2.5 改性聚酰胺的紫外吸收光谱分析

选择改性后具有良好溶解性的 P₅ 和 M₅ 配成合适浓度的 DMAc 溶液, 测量改性后聚酰胺的紫外吸收光谱. 图 8 和图 9 分别是 P₅ 和 M₅ 的紫外吸收光谱. P₅ 和 M₅ 的最大吸收位置分别是 295 nm 和 291 nm, 紫外吸收主要是因为改性聚酰胺中酰基和苯环形成共轭体系中 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收.

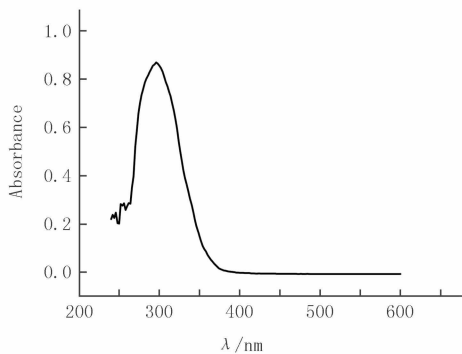


图8 P₅溶液的紫外吸收光谱

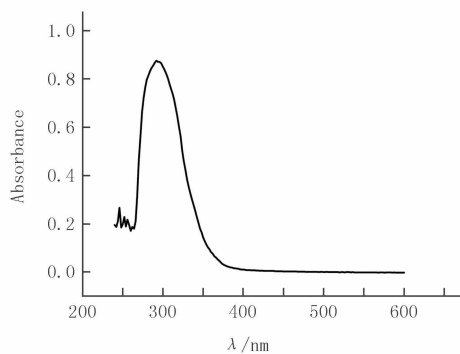


图9 M₅溶液的紫外吸收光谱

2.6 改性聚酰胺的 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 10 是 PA1 和 P₁—P₅ 的 X 射线衍射图谱, 图 11 是 PA2 和 M₁—M₅ 的 X 射线衍射图谱. 图 10 和图 11 表明, 在 X 射线入射角二倍值 $2\theta=5\sim 20^\circ$ 范围, PA1, PA2, P₁—P₅ 和 M₁—M₅ 均显示为一较宽的峰, 其他位置无明显衍射峰, 这说明两种聚合物在改性前后结晶性较差, 具有“长程无序, 短程有序”的无定形聚合物衍射图谱特征, PA1, PA2, P₁—P₅ 和 M₁—M₅ 属于无定形聚合物.

3 结论

(1) 合成了含醚键和亚甲基的芳香聚酰胺 PA1 和 PA2, 并通过 1-溴丁烷对 PA1 和 PA2 分别进行了 5 个不同配比改性, 得到了不同配比改性的 *n*-Bu-PA1 和 *n*-Bu-PA2, 并对其进行了红外光谱、核磁共振氢谱、紫外可见光谱和 X 射线衍射等结构分析. (2) 对所合成的聚酰胺和改性聚酰胺进行了热性能分析, PA1, *n*-Bu-PA1, PA2 和 *n*-Bu-PA2 热稳定性较好. 在 230 °C 时, PA1 失重约 5%, 而 *n*-Bu-PA1 失重小于 10%, PA1 稳定性略好于 *n*-Bu-PA1, 在 223 °C 时, PA2 失重约 5%, 而 *n*-Bu-PA2 失重小于 15%. (3) 当

PA1 : 1-溴丁烷 = 1 : 1 反应时,得到的改性聚酰胺 n -Bu-PA1 在 DMAc, DMSO 和 DMF 中具有良好的溶解性. 当 PA2 : 1-溴丁烷 = 1 : 2 时,得到的改性聚酰胺 n -Bu-PA2 在 DMAc, DMSO 和 DMF 中具有良好的溶解性.

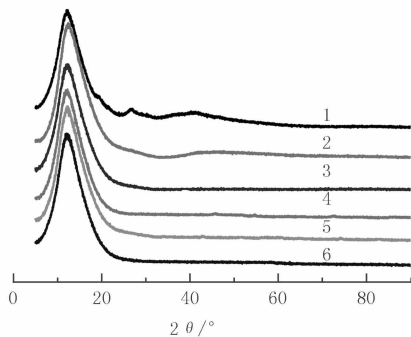


图10 PA1和 n -Bu-PA1的X射线衍射图谱(1-6:PA1, P₁, P₂, P₃, P₄, P₅)

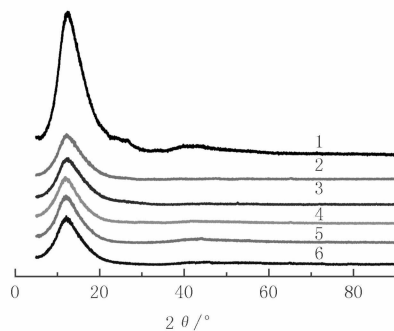


图11 PA2和 n -Bu-PA2的X射线衍射图谱(1-6:PA2, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅)

参 考 文 献

- [1] 陈蕾,胡祖明,刘兆峰.芳纶 1313 纤维制备技术进展[J].高分子通报,2004(6):1-7.
- [2] García J M, García F C, Serna F, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. Progress in polymer science, 2010, 35(5): 623-686.
- [3] Perepelkin K E. High-strength, high-modulus fibres made from linear polymers: principles of fabrication, structure, properties, and use[J]. Fibre chemistry, 2010, 42(3): 129-142.
- [4] Rebouillat S, Escoubes M, Gauthier R, et al. Characterization of KEVLAR fibers using selected probes[J]. Journal of applied polymer science, 1995, 58(8): 1305-1315.
- [5] 沈伟波,李双江,孔海娟,等.4,4'-ODA 改性含氯芳香族聚酰胺的合成与纺丝工艺研究[J].高分子通报,2014(9):80-86.
- [6] Zhang H H, Wu Y, Bai B L, et al. Classification of the hydrogen-bonding species in a series of novel hydrazide based azobenzene derivatives investigated by two-dimensional correlation infrared spectroscopy and molecular modeling[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 63(1): 117-125.
- [7] 李中兵,曾繁滢,赫长生.三类偶氮聚合物的合成及表征[J].高分子材料科学与工程,2005,21(2):154-157.
- [8] More A S, Pasale S K, Wadgaonkar P P. Synthesis and characterization of polyamides containing pendant pentadecyl chains[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(3): 557-567.
- [9] Bera D, Bandyopadhyay P, Ghosh S, et al. Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantyl moiety[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 175-191.
- [10] Liou G S, Fang Y K, Yen H J. Synthesis and properties of noncoplanar rigid-rod aromatic polyamides containing phenyl or naphthyl substituents[J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14(2): 147-155.

Side-chain Substitution Reaction and Solvability of Aromatic Polyamide

Yu Youzhu, Guo Yuhua, Wang Fang, Niu Yongsheng, Qiu Mingyan, Shi Weiyun, Wei Yahui

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: Polyamide PA1 and PA2 were respectively synthesized via the reaction of 4,4'-oxybisbenzamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane with 1,4-benzenedicarbonyl chloride. In order to improve the solubility of PA1 and PA2, 1-bromobutane was selected as the reagent to react with PA1 and PA2 for the structure modification in five different proportion, then different ratio of the n -butyl replaced n -Bu-PA1 and n -Bu-PA2 were obtained and characterized by FT-IR, ¹H NMR, UV spectra and XRD. PA1, n -Bu-PA1, PA2 and n -Bu-PA2 have good thermal stability. When the reaction molar ratio of PA1 : 1-bromobutane was 1 : 1, and the reaction molar ratio of PA2 : 1-bromobutane was 1 : 2, the modified products n -Bu-PA1 and n -Bu-PA2 showed good solubility in DMAc, DMSO and DMF.

Keywords: aromatic diamine; polyamide; solubility; 1-bromobutane; modification

[责任编辑 王凤产]